

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7670460号
(P7670460)

(45)発行日 令和7年4月30日(2025.4.30)

(24)登録日 令和7年4月21日(2025.4.21)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 F	14/18 (2006.01)	C 0 8 F	14/18
C 0 8 F	2/22 (2006.01)	C 0 8 F	2/22
C 0 8 F	16/24 (2006.01)	C 0 8 F	16/24
C 0 8 K	5/02 (2006.01)	C 0 8 K	5/02
C 0 8 L	101/06 (2006.01)	C 0 8 L	101/06
請求項の数 8 (全20頁)			
(21)出願番号	特願2019-550589(P2019-550589)	(73)特許権者	513092877
(86)(22)出願日	平成30年3月15日(2018.3.15)		ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
(65)公表番号	特表2020-510737(P2020-510737 A)		イタリー エス. ピー. エー.
(43)公表日	令和2年4月9日(2020.4.9)		イタリア国 イー20021 ミラノ ボ
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/056474		ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア
(87)国際公開番号	WO2018/167190	(74)代理人	, 20
(87)国際公開日	平成30年9月20日(2018.9.20)		110002077
審査請求日	令和3年2月15日(2021.2.15)		園田・小林弁理士法人
審判番号	不服2023-2834(P2023-2834/J1)	(72)発明者	メルロ, ルカ
審判請求日	令和5年2月20日(2023.2.20)		イタリア国 22030 コモ モントル
(31)優先権主張番号	17161665.9		ファノ, ヴィア モレラ 31/ディ
(32)優先日	平成29年3月17日(2017.3.17)	(72)発明者	オルダーニ, クラウディオ
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		イタリア国 20015 ミラノ パラビ
最終頁に続く			アーゴ, ヴィア フィリッポ コメーリオ
			33
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 フルオロポリマーの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項1】

水性媒体中で1種以上のフッ素化モノマーを乳化重合することを含むフルオロポリマーの製造方法であって、水性乳化重合が、少なくとも1種のラジカル開始剤及び少なくとも1種の多官能性分散剤〔分散剤（D）〕の存在下、水性媒体中で行われ、分散剤（D）は：

- － 1種以上のエチレン性不飽和モノマー由来の繰り返し単位を含む骨格鎖を含み、
- － 分散剤（D）が3000未満の分子量のフラクションを実質的に含まないような分子量及びその分布を有し、
- － 分散剤（D）の重量に対して少なくとも1.75meq／gの量で、－SO₃X_a（X_aは、H、アンモニウム基、又は一価の金属である）である複数のイオン化可能基を含み、分散剤（D）の量が、水性媒体の総重量に対して少なくとも0.05重量％、最大4.00重量％であり、

分散剤（D）が、

（i）

（1）テトラフルオロエチレン（TFE）に由来する繰り返し単位であって、分散剤（D）の総モル数に対して50～99モル％の量である繰り返し単位；及び

（2）式： $CF_2=CF-O-(CF_2)_mSO_2X$ （XはOX_a（X_aは上記のとおりである）であり、mは1～10の整数である）のハロゲン化スルホンフルオロビニルエーテルに由来する繰り返し単位であって、分散剤（D）の総モル数に対して1～50モル％の量である、繰り返し単位

からなるポリマー；又は

(i i)

(1) フッ化ビニリデン (VDF) に由来する繰返し単位であって、分散剤 (D) の総モル数に対して 55～99 モル% の量である繰返し単位；及び

(2) 式： $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_m\text{SO}_2\text{X}$ (X は OX_a (X_a は上記のとおりである) であり、m は 1～10 の整数である) のハロゲン化スルホニルフルオロビニルエーテルに由来する繰返し単位であって、分散剤 (D) の総モル数に対して 1～45 モル% の量である、繰返し単位

からなるポリマー、

から選択される、方法。

10

【請求項 2】

分散剤 (D) が、GPC により測定される少なくとも 10000、及び／又は最大 1000000 の重量平均分子量 (M_w) を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

分散剤 (D) 中のイオン化可能基の量が、分散剤 (D) の重量に対して少なくとも 1.80 である、及び／又は最大 2.50 meq/g である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

水性乳化重合が、10℃～150℃の温度で行われる、及び／又は圧力が 2～60 bar である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

ラジカル開始剤が過酸化物及びアゾ化合物及びレドックス系開始剤から選択される、並びに／又は開始剤の量が 0.01 重量%～1 重量% (製造されるフルオロポリマー基準) である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 6】

水性乳化重合が、イオン化可能基がないフッ素化流体の存在下で行われる、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

フッ素化流体が、主鎖中に少なくとも 1 つのエーテル結合及び少なくとも 1 つのフッ素原子を含む繰返し単位 (R1) (フルオロポリオキシアルキレン鎖) を含む (パー) フルオロポリエーテルからなる群から選択され、

30

(パー) フルオロポリエーテルの繰返し単位 R1 が、

(I) $-\text{CFX}-\text{O}-$ (式中、X は $-\text{F}$ 又は $-\text{CF}_3$ である)；及び

(II) $-\text{CF}_2-\text{CFX}-\text{O}-$ (式中、X は $-\text{F}$ 又は $-\text{CF}_3$ である)；及び

(III) $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ ；及び

(IV) $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ ；及び

(V) $-(\text{CF}_2)_j-\text{CFZ}-\text{O}-$ (式中、j は、0 及び 1 から選択される整数であり、Z は、上の分類 (I)～(IV) の中から選択される 1～10 個の繰返し単位を含むフルオロポリオキシアルケン鎖である)；並びに

それらの混合物；

からなる群から選択される、請求項 6 に記載の方法。

40

【請求項 8】

— テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、パーフルオロイソブチレンなどの $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ パーフルオロオレフィン；

— トリフルオロエチレン (TrFE)、フッ化ビニリデン (VDF)、フッ化ビニル (VF)、ペンタフルオロプロピレン及びヘキサフルオロイソブチレンなどの $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ 水素含有フルオロオレフィン；

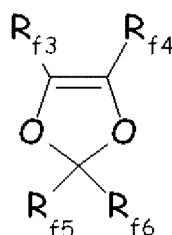
— クロロトリフルオロエチレン (CTFE) 及びブロモトリフルオロエチレンなどの $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ クロロ、及び／又はブromo、及び／又はヨード含有フルオロオレフィン；

— 式 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ フルオロアルキル、例えば $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ である) のフルオロアルキルビニルエーテル；

50

－ 特には式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OR}_{\text{f}2}$ のフルオロメトキシアルキルビニルエーテル（ $\text{R}_{\text{f}2}$ は、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、及び $-\text{CF}_3$ などの、 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ フルオロ（オキシ）アルキル基である）などの、式 $\text{CF}_2=\text{CFOX}_0$ （式中、 X_0 は、1 つ以上のエーテル性酸素原子を含む $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ フルオロオキシアルキル基である）のフルオロオキシアルキルビニルエーテル；

－ 式：



10

（式中、 $\text{R}_{\text{f}3}$ 、 $\text{R}_{\text{f}4}$ 、 $\text{R}_{\text{f}5}$ 、及び $\text{R}_{\text{f}6}$ のそれぞれは、互いに等しいか又は異なり、独立して、フッ素原子、1 つ以上の酸素原子を任意選択的に含む $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ フルオロ（ハロ）フルオロアルキル、例えば $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ である）のフルオロジオキソール；

からなる群から選択される 1 種以上のフッ素化モノマーを重合することを含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2017 年 3 月 17 日出願の欧州特許出願公開第 17161665.9 号及び 2017 年 9 月 21 日出願の欧州特許出願公開第 17192376.6 号に基づく優先権を主張するものであり、これらの出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

30

本発明は、特定の多官能性ポリマー誘導体を使用するフルオロポリマー分散液の製造方法、及びそれからのフルオロポリマー分散液に関する。

【背景技術】

【0003】

フルオロポリマー、すなわち、フッ素化骨格を有するポリマーは、長い間公知であり、耐熱性、耐化学薬品性、耐候性、UV 安定性などの幾つかの望ましい特性のために様々な用途で使用されてきた。

【0004】

頻繁に用いられるフルオロポリマーの製造方法は、フッ素化界面活性剤の使用を一般に含む 1 種以上のフッ素化モノマーの水性乳化重合を含む。頻繁に使用されるフッ素化界面活性剤としては、パーフルオロオクタン酸及びその塩、特にパーフルオロオクタン酸アンモニウムが挙げられる。

40

【0005】

最近になって、8 個以上の炭素原子を有するパーフルオロアルカン酸は、環境的な懸念を引き起こしている。例えば、パーフルオロアルカン酸は生物蓄積を示すことが分かっている。したがって、そのような化合物を段階的に廃止するための努力が現在なされており、より有利な毒性プロファイルを有する代替界面活性剤を使用するフルオロポリマー製品の製造方法が開発されている。

【0006】

1 つ以上のカテナリー酸素原子によって割り込まれたパーフルオロアルキル鎖であって

50

、その末端の1つにイオン性カルボキシレート基を有する前記鎖を含むフルオロ界面活性剤を典型的に含む幾つかのアプローチがこの目標に向けて最近追求されている。

【0007】

8個以上の炭素原子を有するパーフルオロアルカン酸よりも改善された生物濃縮プロファイルを有するこれらの化合物の例は、とりわけ米国特許出願公開第2007276103号明細書(3M INNOVATIVE PROPERTIES CO)29/11/2007、米国特許出願公開第2007015864号明細書(3M INNOVATIVE PROPERTIES CO)18/01/2007、米国特許出願公開第2007015865号明細書(3M INNOVATIVE PROPERTIES CO)18/01/2007、米国特許出願公開第2007015866号明細書(3M INNOVATIVE PROPERTIES CO)18/01/2007に見出すことができる。

10

【0008】

一般的には、8個以上の炭素原子を有するパーフルオロアルカン酸よりも低い生物濃縮性/生体内持続性を望ましく示す代替のフッ素化界面活性剤を目標とするこれら全てのアプローチはフルオロ化合物の使用を依然として含む場合があり、これらは高度にフッ素化されている場合がある、及び/又は生細胞膜を透過できる可能性があるほどに十分に低い分子量を有する場合がある、及びそれにも関わらず一定の(生体内)持続性を有する場合がある。

【0009】

そのため、そのような有害な可能性のある化合物を実質的に使用しないが、従来の界面活性剤を用いるフッ素化モノマーの水性乳化重合で一般的に使用されているものと同じ装置を使用して、合理的な生産性と許容できるラテックス安定性が達成される、便利でコスト効率がよい方法で重合を行うことができるような安定剤/分散剤系を使用する解決手段を開発するために、追加的な試みが行われてきた。

20

【0010】

欧州特許出願公開第0341716A号明細書(ASAHI GLASS CO LTD)15/11/1989は、フルオロオレフィン由来の単位と、親水性側鎖を有する単位とを含み、1,000~500,000、特に3,000~400,000のレベルの数平均分子量を有するフッ素含有コポリマーの存在下、水性媒体中でモノマーを乳化重合させることを含む、水性分散液の調製方法に関し、親水性側鎖を有する単位は、(i)カルボン酸基又は式-COOMのカルボキシレート基、(ii)スルホン酸基又は式-SO₃Mのスルホネート基、及び(iii)ホスホン酸基又は式-PO₃Mのホスホネート基(Mは水素、アルカリ金属、四級アンモニウム基、又は四級ホスホニウム基である)、並びに(iv)アミド基、であってもよい基を有する。モノマーとしては、重合により優れた耐候性を有するコーティング層を付与できる水性分散液を生じることから、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、若しくはフッ化ビニリデンなどの2~4個の炭素原子を有するフルオロオレフィン、及びビニル化合物、アリル化合物、フッ化ビニル化合物、又はフッ化アリル化合物が好ましい。

30

【発明の概要】

40

【0011】

以下に詳述する特定の多官能性分散剤は、フッ素化界面活性剤などの他の界面活性剤を添加せずに使用した場合であっても、フルオロモノマー、特にテトラフルオロエチレン及び/又はフッ化ビニリデンの水性乳化重合に有効であり、かなりの重合速度を可能にし、安定した分散液を与えることが見出された。

【0012】

したがって、1つの態様では、本発明は、水性媒体中で1種以上のフッ素化モノマーを乳化重合することを含むフルオロポリマーの製造方法に関し、前記水性乳化重合は、少なくとも1種のラジカル開始剤及び少なくとも1種の多官能性分散剤[分散剤(D)]の存在下、水性媒体中で行われ、前記分散剤(D)は：

50

- ー 1 種以上のエチレン性不飽和モノマー由来の繰り返し単位を含む骨格鎖を含み、
 - ー 前記分散剤 (D) が 3 0 0 0 未満の分子量のフラクションを実質的に含まないような分子量及びその分布を有し、
 - ー 分散剤 (D) の重量に対して少なくとも 1 . 7 5 m e q / g の量で、 $-SO_3X_a$ 、 $-PO_3X_a$ 、及び $-COOX_a$ (X_a は、H、アンモニウム基、又は一価の金属である) からなる群から選択される複数のイオン化可能基を含み、
- 前記分散剤 (D) は、水性媒体の総重量を基準として 0 . 0 1 重量% 及び 5 . 0 0 重量% の量で使用される。

【0013】

出願人は、驚くべきことに、分散剤 (D) が、その高分子量にもかかわらず、フッ素化鎖中のペンダント基としての適切な濃度のイオン化可能基の存在のため、重合中のフルオロポリマー分散液を確実に効率的に安定化させるための十分な界面活性効果及び分散能力を有することを発見した。更に、それに加えて、そのように製造されたフルオロポリマーの中に分散剤 (D) 残留物が含まれる場合があるものの、その低い揮発性及び高い熱安定性のため、フルオロポリマーを更に処理しても変色や気泡の問題を生じない。

10

【0014】

フルオロポリマーの製造方法において、1 種以上の分散剤 (D) が、1 種以上のフッ素化モノマー、特にガス状フッ素化モノマーの水性乳化重合に使用される。

【0015】

ガス状フッ素化モノマーとは、重合条件下で気体として存在するモノマーを意味する。特定の実施形態においては、フッ素化モノマーの重合は、分散剤 (D) の存在下で開始される。すなわち、重合はその存在下で開始される。使用される分散剤 (D) の量は、固形分の量、モノマーの変換率などの望ましい特性に応じて、述べられる範囲内で変動し得る。通常、分散剤 (D) の量は、水性媒体の総重量に対して、少なくとも 0 . 0 5 重量%、好ましくは少なくとも 0 . 1 0 重量%、有利には最大 4 . 0 0 重量%、好ましくは最大 3 . 5 0 重量%、更に好ましくは最大 3 . 0 0 重量%である。実用的な範囲は、水性媒体の総重量に対して 0 . 1 5 重量% ~ 2 . 7 5 重量%である。

20

【0016】

重合は通常分散剤 (D) の存在下で開始される一方で、重合中に追加の分散剤 (D) を添加することは除外されないが、これは通常は必要ないであろう。

30

【0017】

上で説明したように、分散剤 (D) は、3 0 0 0 未満の分子量を有するフラクションを実質的に含まないような分子量及びその分布を有するポリマーである。

【0018】

3 0 0 0 未満の分子量を有するフラクションが実質的に存在しないことの決定は、溶離液としてジメチルアセトアミドを使用して、ポリスチレン標準に対して、GPC 技術を使用して行うことができる。

【0019】

3 0 0 0 未満の分子量を有する分散剤 (D) 及びフラクションに関連する「実質的に含まない」という表現は、前記フラクションが上で詳述した GPC 技術により検出できないことを意味することが意図されている。

40

【0020】

3 0 0 0 未満の分子量を有するフラクションを実質的に含まない分散剤 (D) の選択は、分散剤 (D) が生細胞の膜を浸透できないような毒物学的プロファイルを有することを保証するのに特に有利である。

【0021】

一般的には、分散剤 (D) は、通常、溶離液としてジメチルアセトアミドを使用し、ポリスチレン標準に対して GPC により測定される、少なくとも 1 0 0 0 0、好ましくは少なくとも 1 5 0 0 0 の重量平均分子量 (M_w) を有する。

【0022】

50

他方で、分散剤（D）がこれに十分な分散性を与えることが可能な上述したようなイオン化可能な基を一定量有している限り、溶離液としてジメチルアセトアミドを使用してポリスチレン標準に対してGPCにより測定される分散剤（D）の重量平均分子量（ M_w ）の上限は特に重要ではない。

【0023】

しかしながら、分散剤（D）の重量平均分子量の実用的な範囲は、通常最大100000、好ましくは最大600000、より好ましくは最大300000であることが理解される。

【0024】

好ましくは、分散剤（D）は、少なくとも20000、好ましくは少なくとも25000、及び／又は有利には最大250000、好ましくは最大200000の重量平均分子量を有する。

【0025】

25000～150000の重量平均分子量を有する分散剤で特に優れた結果が得られた。

【0026】

前述したように、分散剤（D）は、 $-SO_3X_a$ 、 $-PO_3X_a$ 、及び $-COOX_a$ からなる群から選択される複数のイオン化可能な基を含み、 X_a は、H、アンモニウム基、又は一価の金属である。好ましくは、分散剤（D）は、 $-SO_3X_a$ 及び $-COOX_a$ からなる群から選択される複数のイオン化可能な基を含み、 X_a は、H、アンモニウム基、又は一価の金属である。

【0027】

分散剤（D）中の前記イオン化可能な基の量は、通常分散剤（D）の総重量に対して少なくとも1.80、好ましくは少なくとも1.90、より好ましくは少なくとも2.00 meq/gである。1.75 meq/g未満の量のイオン化可能な基を有する分散剤（D）は、水相に可溶化して安定化／界面活性剤のような効果を生み出すのに十分な極性を有さない。分散剤（D）の中に含まれる前記イオン化可能な基の最大量に関する実質的な制限はない。前記イオン化可能な基は、通常、最大2.50 meq/g、好ましくは最大2.20 meq/g、より好ましくは最大2.00 meq/gの量で存在することが通常理解される。

【0028】

分散剤（D）は、エチレン性不飽和官能性モノマー（以降モノマー（X））に由来する繰り返し単位に共有結合したペンダント基として前記イオン化可能な基を含む。

【0029】

分散剤（D）は、上に詳述した1種以上のモノマー（X）に由来する繰り返し単位から本質的に構成されていてもよく、又は1種以上のモノマー（X）に由来する繰り返し単位と、モノマー（X）と異なる1種以上の追加のモノマーに由来する繰り返し単位とを含むコポリマーであってもよい。

【0030】

通常、モノマー（X）はフッ素化モノマーであり、モノマー（X）とは異なる1種以上の追加のモノマーは、フッ素化モノマーであってもよい。「フッ素化モノマー」という表現は、少なくとも1種のフッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーを包含することが意図されている。

【0031】

本発明の特定の実施形態によれば、分散剤（D）は、上で詳述した複数の $-SO_3X_a$ 基を含むポリマー、すなわち分散剤（ D_{SO_3X} ）である。

【0032】

分散剤（ D_{SO_3X} ）は、 $-SO_3X_a$ 基を含む1種以上のエチレン性不飽和官能性モノマー〔モノマー（ X_{SO_3X} ）〕に由来する繰り返し単位から本質的に構成されていてもよく、或いは1種以上のモノマーに由来する繰り返し単位（ X_{SO_3X} ）と、モノマー（ X_S

10

20

30

40

50

o₃x)と異なる1種以上の追加のモノマー、特にモノマー(Xs_oo₃x)と異なる1種以上の追加のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位とを含んでいてもよい。

【0033】

特定のモノマー(Xs_oo₃x)に関連する「～に由来する繰り返し単位」という表現は、前記特定のモノマーの重合から誘導される／直接得られる繰り返し単位、並びにこれらの更なる修飾／後処理(例えば加水分解)から誘導される／得られる対応する繰り返し単位を包含することが意図されている。つまり、1種以上のモノマー(Xs_oo₃x)に由来する繰り返し単位を含む分散剤は、例えばスルホニルハライド基を含むモノマーを重合し、その後これを加水分解することによって得られるものであってもよい。

【0034】

複数の-SO₂X_a基を含む好適な好ましい分散剤(Ds_oo₃x)は、少なくとも1つの-SO₂X基(Xはハロゲン(例えばF)又は-OX_aであり、X_aは上述した通りである)を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和フッ素化モノマー(以降モノマー(A))に由来する繰り返し単位と、上で詳述した-SO₂X基を含まない少なくとも1種のエチレン性不飽和フッ素化モノマー(以降モノマー(B))に由来する繰り返し単位とを含むポリマーである。

【0035】

「少なくとも1種のモノマー」という語句は、1種以上のそれぞれのタイプのモノマーが分散剤(Ds_oo₃x)に存在し得ることを示すためにタイプ(A)及び(B)の両方のモノマーに関して本明細書で使用される。本明細書では以下、用語「モノマー」は、示したタイプの1種及び2種以上のモノマーの両方を指すために用いられる。

【0036】

好適なモノマー(A)の非限定的な例は、

－ 式：

$CF_2=CF(CF_2)_pSO_2X$ (Xは、OX_a (X_aは上で詳述した通りである)、F、又はClであり、好ましくはFであり、pは0～10、好ましくは1～6の整数であり、より好ましくは、pは2又は3である)のハロゲン化スルホニルフルオロオレフィン；

－ 式：

$CF_2=CF-O-(CF_2)_mSO_2X$ (Xは、OX_a (X_aは上で詳述した通りである)、F、又はClであり、好ましくはFであり、mは1～10、好ましくは1～6、より好ましくは2～4の整数であり、更により好ましくはmは2である)のハロゲン化スルホニルフルオロビニルエーテル；

－ 式：

$CF_2=CF-(OCF_2CF(R_{F1}))_w-O-CF_2(CF(R_{F2}))_ySO_2X$ (Xは、OX_a (X_aは上で詳述した通りである)、F、又はClであり、好ましくはFであり、wは0～2の整数であり、R_{F1}及びR_{F2}は、互いに等しいか又は異なり、独立して、F、Cl、又は1つ以上のエーテル酸素で任意選択的に置換されたC₁～C₁₀フルオロアルキル基であり、yは0～6の整数であり；好ましくはwは1であり、R_{F1}は-CF₃であり、yは1であり、R_{F2}はFである)のスルホニルフルオリドフルオロアルコキシビニルエーテル；

－ 式 $CF_2=CF-Ar-SO_2X$ (Xは、OX_a (X_aは上で詳述した通りである)、F、又はClであり、好ましくはFであり、Arは、C₅～C₁₅の芳香族又はヘテロ芳香族基である)のハロゲン化スルホニル芳香族フルオロオレフィン；
である。

【0037】

好ましくは、モノマー(A)は、式 $CF_2=CF-O-(CF_2)_m-SO_2F$ (式中、mは1～6、好ましくは2～4の整数である)のスルホニルフルオリドフルオロビニルエーテルの群から選択される。

【0038】

より好ましくは、モノマー(A)は、 $CF_2=CFOCF_2CF_2-SO_2F$ (パーフル

10

20

30

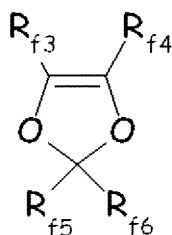
40

50

オロ-5-スルホニルフルオリド-3-オキサー1-ペンテン)である。

【0039】

- タイプ(B)の好適なエチレン性不飽和フッ素化モノマーの非限定的な例は、
- テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、パーフルオロイソブチレンなどのC₂~C₈パーフルオロオレフィン；
 - トリフルオロエチレン(TrFE)、フッ化ビニリデン(VDF)、フッ化ビニル(VF)、ペンタフルオロプロピレン、及びヘキサフルオロイソブチレンなどのC₂~C₈水素含有フルオロオレフィン；
 - クロロトリフルオロエチレン(CTFE)及びブromotriフルオロエチレンなどのC₂~C₈クロロ、及び／又はブromo、及び／又はヨード含有フルオロオレフィン；
 - 式CF₂=CFOR_{f1}(式中、R_{f1}は、C₁~C₆フルオロアルキル、例えば-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇である)のフルオロアルキルビニルエーテル；
 - 特には式CF₂=CFOCF₂OR_{f2}のフルオロメトキシアルキルビニルエーテル(R_{f2}は、-CF₂CF₃、-CF₂CF₂-O-CF₃、及び-CF₃などの、C₁~C₃フルオロ(オキシ)アルキル基である)などの、式CF₂=CFOX₀(式中、X₀は、1つ以上のエーテル性酸素原子を含むC₁~C₁₂フルオロオキシアルキル基である)のフルオロオキシアルキルビニルエーテル；
 - 式：



(式中、R_{f3}、R_{f4}、R_{f5}、及びR_{f6}のそれぞれは、互いに等しいか又は異なり、独立して、フッ素原子、1つ以上の酸素原子を任意選択的に含むC₁~C₆フルオロ(ハロ)フルオロアルキル、例えば-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、-OCF₃、-OCF₂CF₂OCF₃である)のフルオロジオキソール；

である。

【0040】

- 好ましくは、モノマー(B)は、
- テトラフルオロエチレン(TFE)及び／又はヘキサフルオロプロピレン(HFP)から選択されるC₂~C₈パーフルオロオレフィン；
 - トリフルオロエチレン(TrFE)、フッ化ビニリデン(VDF)、及びフッ化ビニル(VF)から選択されるC₂~C₈水素含有フルオロオレフィン；並びに
 - それらの混合物；
- から選択される。

【0041】

これらの実施形態によれば、好ましくは、分散剤(D_{SO3X})は、複数の-SO₃X_a官能基を含み、少なくとも1つのスルホニルフルオリド官能基を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和フッ素化モノマー(A)と、少なくとも1種のエチレン性不飽和フッ素化モノマー(B)と由来の繰り返し単位から本質的になるフッ素化ポリマーである。

【0042】

末端基、不純物、欠陥、及び限定量(繰り返し単位の総モル数に対して1モル%未満)での他の擬似単位は、それが分散剤(D_{SO3X})の特性にほぼ影響を与えることなく、列挙した繰り返し単位に加えて好ましいポリマー中に存在し得る。

【0043】

特定の実施形態によれば、分散剤 (D_{SO_3X}) の少なくとも1種のモノマー (B) はTFEである。少なくとも1種のモノマー (B) がTFEである分散剤 (D_{SO_3X}) は、本明細書では分散剤 ($D^{TFE}_{SO_3X}$) と呼ばれる。

【0044】

好ましい分散剤 ($D^{TFE}_{SO_3X}$) は、

(1) テトラフルオロエチレン (TFE) に由来する繰り返し単位であって、分散剤 ($D^{TFE}_{SO_3X}$) の総モル数に対して通常50～99モル%、好ましくは50～98モル%の量である繰り返し単位；

(2)

(j) 式：

$CF_2=CF-O-(CF_2)_mSO_2X$ (Xは、 OX_a (X_a は上で詳述した通りである)、F、又はClであり、好ましくはFであり、mは1～10、好ましくは1～6、より好ましくは2～4の整数であり、更に好ましくは、mは2である) のハロゲン化スルホンフルオロビニルエーテル；

(jj) 式：

$CF_2=CF-(OCF_2CF(R_{F1}))_w-O-CF_2(CF(R_{F2}))_ySO_2X$ (Xは、 OX_a (X_a は上で詳述した通りである)、F、又はClであり、好ましくはFであり、wは0～2の整数であり、 R_{F1} 及び R_{F2} は、互いに等しいか又は異なり、独立して、F、Cl、又は1つ以上のエーテル酸素で任意選択的に置換された $C_1\sim C_{10}$ フルオロアルキル基であり、yは0～6の整数であり；好ましくはwは1であり、 R_{F1} は $-CF_3$ であり、yは1であり、 R_{F2} はFである) のスルホンフルオリドフルオロアルコキシビニルエーテル；

(jjj) それらの混合物；

からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーに由来する繰り返し単位であって、分散剤 ($D^{TFE}_{SO_3X}$) の総モル数に対して通常1～50モル%、好ましくは2～50モル%の量である、繰り返し単位；

(3) 任意選択的に、ヘキサフルオロプロピレン、式 $CF_2=CFOR'_{f1}$

(式中、 R'_{f1} は $C_1\sim C_6$ パーフルオロアルキルであり、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ である) のパーフルオロアルキルビニルエーテル、式 $CF_2=CFOR''_{o1}$ (式中、 R''_{o1} は、例えば式 $CF_2=CFOCF_2OR'_{f2}$ (式中、 R'_{f2} は、 $C_1\sim C_6$ パーフルオロアルキルであり、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、又は1つ以上のエーテル基を有する $C_1\sim C_6$ パーフルオロオキシアルキル ($-C_2F_5-O-CF_3$ 等) である) のパーフルオロアルキル-メトキシ-ビニルエーテルなどの、1つ以上のエーテル基を有する $C_2\sim C_{12}$ パーフルオロ-オキシアルキルである) のパーフルオロ-オキシアルキルエーテルからなる群から通常選択される、少なくとも1種の水素化モノマー及び／又はTFEとは異なるフッ素化モノマー、好ましくはパーフルオロモノマー由来の繰り返し単位であって、分散剤 ($D^{TFE}_{SO_3X}$) の総モル数に対して通常0～45モル%、好ましくは0～40モル%の量である繰り返し単位；

から本質的になるポリマーから選択される。

【0045】

特定の実施形態によれば、好ましい分散剤 ($D^{TFE}_{SO_3X}$) は、通常、

(1) TFEに由来する50～95モル%、好ましくは55～93モル%の繰り返し単位；

(2) 上で詳述した $-SO_2X$ 基含有モノマー (2) に由来する5～50モル%、好ましくは7～45モル%の繰り返し単位；

(3) 上で詳述したTFEと異なるフッ素化モノマー (3) に由来する0～25モル%、好ましくは0～20モル%の繰り返し単位；

から本質的になる。

【0046】

特定の他の実施形態によれば、分散剤 (D_{SO_3X}) の少なくとも1種のモノマー (B) はVDFである。少なくとも1種のモノマー (B) がVDFである分散剤 (D_{SO_3X}) は

10

20

30

40

50

、本明細書では分散剤 ($D^{VDF}SO_3X$) と呼ぶ。

【0047】

好ましい分散剤 ($D^{VDF}SO_3X$) は、

(1) フッ化ビニリデン (VDF) に由来する繰り返し単位であって、分散剤 ($D^{VDF}SO_3X$) の総モル数に対して通常 55～99 モル%、好ましくは 65～95 モル%の量である繰り返し単位；

(2)

(j) 式：

$CF_2=CF-O-(CF_2)_mSO_2X$ (X は、 OX_a (X_a は上で詳述した通りである)、 F 、又は Cl であり、好ましくは F であり、 m は 1～10、好ましくは 1～6、より好ましくは 2～4 の整数であり、更に好ましくは、 m は 2 である) のハロゲン化スルホニルフルオロビニルエーテル；

(jj) 式：

$CF_2=CF-(OCF_2CF(R_{F1}))_w-O-CF_2(CF(R_{F2}))_ySO_2X$ (X は、 OX_a (X_a は上で詳述した通りである)、 F 、又は Cl であり、好ましくは F であり、 w は 0～2 の整数であり、 R_{F1} 及び R_{F2} は、互いに等しいか又は異なり、独立して、 F 、 Cl 、又は 1 つ以上のエーテル酸素で任意選択的に置換された $C_1\sim C_{10}$ フルオロアルキル基であり、 y は 0～6 の整数であり、好ましくは w は 1 であり、 R_{F1} は $-CF_3$ であり、 y は 1 であり、 R_{F2} は F である) のスルホニルフルオリドフルオロアルコキシビニルエーテル；並びに

(jjj) それらの混合物

からなる群から選択される少なくとも 1 種のモノマーに由来する繰り返し単位であって、分散剤 ($D^{VDF}SO_3X$) の総モル数に対して通常 1～45 モル%、好ましくは 5～35 モル%の量である、繰り返し単位；

(3) 任意選択的に、少なくとも 1 種の水素化モノマー又は VDF とは異なるフッ素化モノマー由来の繰り返し単位であって、分散剤 ($D^{VDF}SO_3X$) の総モル数に対して通常 0～25 モル%、好ましくは 0～15 モル%の量である繰り返し単位；

から本質的になるポリマーから選択される。

【0048】

特定の実施形態によれば、好ましい分散剤 ($D^{VDF}SO_3X$) は、通常、

— VDF に由来する 55～95 モル%、好ましくは 60～92 モル%の繰り返し単位；

(2) 上で詳述した $-SO_2X$ 基含有モノマー (2) に由来する 5～45 モル%、好ましくは 8～40 モル%の繰り返し単位；

(3) 上で詳述した VDF と異なる水素化又はフッ素化モノマー (3) に由来する 0～15 モル%、好ましくは 0～10 モル%の繰り返し単位；

から本質的になる。

【0049】

分散剤 (DSO_3X) は、当該技術分野で公知の任意の重合方法によって調製することができる。そのようなポリマーの好適な製造方法は、例えば、米国特許第 4,940,525 号明細書 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 10/07/1990、欧州特許出願公開第 1323751A 号明細書 (SOLVAY SOLEXIS SPA) 02/07/2003、欧州特許出願公開第 1172382A 号明細書 (SOLVAY SOLEXIS SPA) 16/11/2002 に記載されているものである。

【0050】

水性乳化重合は、10℃～150℃、好ましくは 20℃～130℃の温度で実施されてもよく、圧力は典型的には 2～60 bar、特に 5～45 bar である。

【0051】

反応温度は、例えば分子量分布に影響を与えるために、すなわち、幅広い分子量分布を得るために、又は二峰性若しくは多峰性の分子量分布を得るために、重合中に変えられてもよい。

【0052】

重合媒体のpHは、pH2～11、好ましくは3～10、最も好ましくは4～10の範囲にあってもよい。

【0053】

前述したように、本発明の方法は、少なくとも1種のラジカル開始剤、すなわちエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合の開始に関して公知の任意の開始剤の存在下で水性媒体中で行われる。好適なラジカル開始剤としては、特に過酸化物及びアゾ化合物並びにレドックス系開始剤が挙げられる。過酸化物開始剤の具体的な例としては、過酸化水素、過酸化ナトリウム若しくはバリウム、ジアセチルペルオキシド、ジスクシニルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジブチリルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ベンゾイルアセチルペルオキシド、ジグルタル酸ペルオキシド及びジラウリルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド、並びに更に過酸及び、例えばアンモニウム、ナトリウム若しくはカリウム塩などのそれらの塩が挙げられる。過酸の例としては、過酢酸が挙げられる。過酸のエステルも同様に使用することができ、その例としては、tert-ブチルペルオキシアセテート及びtert-ブチルペルオキシピバレートが挙げられる。無機開始剤の例としては、例えば過硫酸、過マンガン酸若しくはマンガン酸のアンモニウム塩、アルカリ塩、若しくはアルカリ土類塩、又はマンガン酸が挙げられる。過硫酸塩開始剤、例えば過硫酸アンモニウム（APS）は、それだけで使用することができ、又は還元剤と組み合わせて使用されてもよい。好適な還元剤としては、例えば重亜硫酸アンモニウム又はメタ重亜硫酸ナトリウムなどの重亜硫酸塩、例えば、チオ硫酸アンモニウム、カリウム又はナトリウムなどのチオ硫酸塩、ヒドラジン、アゾジカルボキシレート及びアゾジカルボキシルジアミド（ADA）が挙げられる。使用され得る更なる還元剤としては、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム（Rongalite）又は米国特許第5,285,002号明細書に開示されているものなどのフルオロアルキルスルフィネートが挙げられる。還元剤は、典型的には過硫酸塩開始剤の半減期を減らす。更に、例えば、銅、鉄又は銀塩などの金属塩触媒が添加されてもよい。

【0054】

開始剤の量は、0.01重量%（製造されるフルオロポリマーを基準として）～1重量%であってもよい。更に、開始剤の量は、製造されるフルオロポリマーを基準として好ましくは0.05～0.5重量%、より好ましくは0.05～0.3重量%である。

【0055】

水性乳化重合は、とりわけパラフィンワックス、緩衝剤、及び、必要ならば、錯体形成剤又は連鎖移動剤などの、他の材料の存在下で実施することができる。

【0056】

使用することができる連鎖移動剤の例としては、ジメチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、1～5個の炭素原子を有するアルカン（エタン、プロパン及びn-ペンタンなど）、ハロゲン化炭化水素（ CCl_4 、 $CHCl_3$ 及び CH_2Cl_2 など）、並びに CH_2F-CF_3 （R134a）などのハイドロフルオロカーボン化合物が挙げられる。更に、酢酸エチル、マロン酸エステルのようなエステルが、本発明の方法における連鎖移動剤として有効な場合がある。

【0057】

更に、本発明の方法の水性乳化重合は、イオン化可能な基がない特定のフッ素化流体の存在下で行うことができ、典型的にはナノサイズの液滴（50nm未満、好ましくは30nm未満の平均サイズ）の形成を可能にし、有利には分散剤（D）の存在により水性分散液中で安定化される。

【0058】

上で詳述したように本発明の方法がフッ素化流体の存在下で行われる場合、最初に分散剤（D）と前記流体とを水性媒体中で均一に混合し、次にこのようにして得られた分散剤（D）と前記流体との水性混合物を重合媒体に供給することが好ましい場合がある。この

手法は、このプレミックスが、分散剤（D）を含む水相中での前記流体のエマルジョンの製造を有利に可能にするため特に有利であり、このエマルジョンは、好ましくは50 nm未満の、より好ましくは40 nm未満の、更により好ましくは30 nm未満の平均サイズを有する前記流体の分散された液滴を含む。

【0059】

この実施形態に従って使用することができる流体は、好ましくは、繰り返し単位（R1）を含む（パー）フルオロポリエーテルであり、前記繰り返し単位は、主鎖中に少なくとも1つのエーテル結合と少なくとも1つのフッ素原子を含む（フルオロポリオキシアルキレン鎖）。好ましくは、（パー）フルオロポリエーテルの繰り返し単位R1は、

（I） $-CFX-O-$ （式中、Xは $-F$ 又は $-CF_3$ である）；及び

（II） $-CF_2-CFX-O-$ （式中、Xは $-F$ 又は $-CF_3$ である）；及び

（III） $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ ；及び

（IV） $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ ；及び

（V） $-(CF_2)_j-CFZ-O-$ （式中、jは0及び1から選択される整数であり、Zは本明細書で上の分類（I）～（IV）の中から選択される1～10個の繰り返し単位を含むフルオロポリオキシアルケン鎖である）；並びにそれらの混合物からなる群から選択される。

【0060】

（パー）フルオロポリエーテルが、異なるタイプの繰り返し単位R1を含む場合、有利には前記繰り返し単位は、フルオロポリオキシアルキレン鎖に沿ってランダムに分布している。

【0061】

好ましくは（パー）フルオロポリエーテルは、以降の式（I-p）：

$T_1-(CFX)_p-O-R_f-(CFX)_p-T_2(I-p)$

[式中、

— Xのそれぞれは独立して、F又は CF_3 であり；

— p及びp'は、互いに等しいか又は異なり、0～3の整数であり；

— R_f は、繰り返し単位 R° を含むフルオロポリオキシアルケン鎖であり、前記繰り返し単位は、

（i） $-CFXO-$ （式中、XはF又は CF_3 である）、

（ii） $-CF_2CFXO-$ （式中、XはF又は CF_3 である）、

（iii） $-CF_2CF_2CF_2O-$ 、

（iv） $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$ 、

（v） $-(CF_2)_j-CFZ-O-$ （式中、jは0及び1から選択される整数であり、Zは、一般式 $-OR_f'T_3$ の基あり、 R_f' は、0～10の数の繰り返し単位を含むフルオロポリオキシアルケン鎖であり、前記繰り返し単位は、下記：

Xのそれぞれのそれぞれが独立してF又は CF_3 である、 $-CFXO-$ 、 $-CF_2CFXO-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$ の中から選択され； T_3 は、 $C_1 \sim C_3$ パーフルオロアルキル基である）、及びそれらの混合物からなる群から選択され；

— T_1 及び T_2 は、互いに等しいか又は異なり、H、ハロゲン原子、任意選択的に1個以上のH又はフッ素とは異なるハロゲン原子を含む $C_1 \sim C_3$ フルオロアルキル基である]に従う化合物である。

【0062】

前述した通り、本発明の方法は、1種以上のフッ素化モノマーを乳化重合することを含む。

【0063】

「フッ素化モノマー」という表現は、本明細書において、少なくとも1つのフッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーを意味することが意図されている。

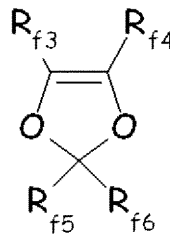
【0064】

フッ素化モノマーは、1個以上の他のハロゲン原子（C l、B r、I）を更に含んでもよい。

【0065】

適切なエチレン性不飽和フッ素化モノマーの非限定的な例は、

- － テトラフルオロエチレン（T F E）、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、パーフルオロイソブチレンなどのC₂～C₈パーフルオロオレフィン；
- － トリフルオロエチレン（T r F E）、フッ化ビニリデン（V D F）、フッ化ビニル（V F）、ペンタフルオロプロピレン、及びヘキサフルオロイソブチレンなどのC₂～C₈水素含有フルオロオレフィン；
- － クロロトリフルオロエチレン（C T F E）及びブロモトリフルオロエチレンなどのC₂～C₈クロロ、及び／又はブromo、及び／又はヨード含有フルオロオレフィン；
- － 式C F₂=C F O R_{f1}（式中、R_{f1}は、C₁～C₆フルオロアルキル、例えば－C F₃、－C₂ F₅、－C₃ F₇である）のフルオロアルキルビニルエーテル；
- － 特には式C F₂=C F O C F₂ O R_{f2}のフルオロメトキシアルキルビニルエーテル（R_{f2}は、C F₂ C F₃、－C F₂ C F₂－O－C F₃、及び－C F₃などの、C₁～C₃フルオロ（オキシ）アルキル基である）などの、式C F₂=C F O X₀（式中、X₀は、1つ以上のエーテル性酸素原子を含むC₁～C₁₂フルオロオキシアルキル基である）のフルオロオキシアルキルビニルエーテル；
- － 式：



（式中、R_{f3}、R_{f4}、R_{f5}、及びR_{f6}のそれぞれは、互いに等しいか又は異なり、独立して、フッ素原子、1つ以上の酸素原子を任意選択的に含むC₁～C₆フルオロ（ハロ）フルオロアルキル、例えば－C F₃、－C₂ F₅、－C₃ F₇、－O C F₃、－O C F₂ C F₂ O C F₃である）のフルオロジオキソール；

である。

【0066】

本発明の方法における使用に好ましいフッ素化モノマーとしては、単独で若しくは組み合わせでの、又は他のモノマーと組み合わせとしての、テトラフルオロエチレン（T F E）、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、フッ化ビニル（V F）、フッ化ビニリデン（V D F）が挙げられ、最も好ましくT F E又はV D Fが挙げられる。

【0067】

本発明の方法は、「水素化モノマー」とも呼ばれるフッ素を含まない1種以上のエチレン性不飽和モノマーを更に含んでもよい。前記水素化モノマーの選択は特に制限されず、α-オレフィン、（メタ）アクリルモノマー、ビニルエーテルモノマー、スチレンモノマーを使用することができる。

【0068】

本発明の方法は、完全にフッ素化されている骨格を有するパーフルオロポリマー、並びに部分的にフッ素化されているフルオロポリマーなどの様々なフルオロポリマーを製造するために用いることができる。本発明の方法はまた、熔融加工可能なフルオロポリマーだけでなく、例えばポリテトラフルオロエチレン及びいわゆる変性ポリテトラフルオロエチレンなどの熔融加工可能ではないものももたらし得る。本発明の方法は、フルオロエラス

トマー及びフルオロサーモプラストを製造するために硬化させることができるフルオロポリマーを更に生成することができる。フルオロサーモプラストは一般に、典型的には60℃～320℃、又は100℃～320℃の範囲で、明確な十分認識できる融点を有するフルオロポリマーである。したがって、これらは実質的な結晶相を有する。フルオロエラストマーを製造するために使用されるフルオロポリマーは、典型的には、非晶質である及び／又は融点がこれらのフルオロポリマーについて、全く若しくはほとんど識別できないような無視できる量の結晶性を有する。

【0069】

出願人は、任意選択的に1種以上の水素化モノマー及び／又はVDFとは異なるフッ素化モノマーと組み合わせられたフッ化ビニリデン（VDF）の重合による熱可塑性フッ化ビニリデンポリマーの製造のために、及び／又は任意選択的に1種以上の水素化モノマー及び／又はTFEとは異なるフッ素化モノマーと組み合わせられたテトラフルオロエチレン（TFE）の重合による熱可塑性テトラフルオロエチレンポリマーの製造のために、分散剤（D）が特に効果的であることを見出した。

【0070】

TFEを単独で、又はTFEとは異なる1種以上のフッ素化モノマーとの組み合わせで乳化重合するために本発明の分散剤（D）を使用すると、特に優れた結果が得られた。

【0071】

一般的には、本発明の方法は、1000未満の分子量を有するフッ素化乳化剤が実質的に存在しない状態で行われる。

【0072】

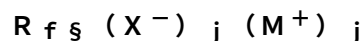
フッ素化乳化剤に関連して使用される場合の「実質的に存在しない」という表現は、界面活性剤が重合に意図的に添加されないことを意味する。1000未満の分子量を有するフッ素化界面活性剤と見なされる可能性のある不純物は許容され得るものの、その量は通常標準的な分析技術の検出限界未満（水性媒体に対して1 ppm未満）である。

【0073】

より一般的には、本発明の方法は、3000未満の分子量を有するフッ素化乳化剤が実質的に存在しない状態で行われる。

【0074】

より具体的には、本発明の方法は、以下の式のフッ素化乳化剤〔界面活性剤（FS）〕を実質的に含まない水性媒体中で重合することを含む：



（式中、 R_{fs} は、 $C_3 \sim C_{30}$ （パー）フルオロアルキル鎖、（パー）フルオロ（ポリ）オキシアルキレン鎖であり、 X^- は、 $-COO^-$ 、 $-PO_3^-$ 、又は $-SO_3^-$ であり、 M^+ は、 H^+ 、 NH_4^+ 、アルカリ金属イオンから選択され、 j は1であってもよく、2を使用してもよい）。

【0075】

界面活性剤（FS）の非限定的な例としては、（パー）フルオロ（オキシ）カルボン酸アンモニウム及び／若しくはナトリウム、並びに／又は1個以上のカルボキシル末端基を有する（パー）フルオロポリオキシアルキレンを挙げることができる。

【0076】

フッ素化界面活性剤、特に（パー）フルオロオキシアルキレン界面活性剤についての例は、米国特許出願公開第2007015864号明細書（3M INNOVATIVE PROPERTIES）8/01/2007、米国特許出願公開第2007015865号明細書（3M INNOVATIVE PROPERTIES CO）18/01/2007、米国特許出願公開第2007015866号明細書（3M INNOVATIVE PROPERTIES CO）18/01/2007、米国特許出願公開第2007025902号明細書（3M INNOVATIVE PROPERTIES CO）1/02/2007に特に記載されている。

【0077】

例えば、本発明の方法から実質的に除外されるフッ素化乳化剤〔界面活性剤（F S）〕は、特に、

－ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{n_1}\text{COOM}'$ （式中、 n_1 は、4～10、好ましくは5～7の範囲の整数であり、より好ましくは6であり； M' は、H、 NH_4 、Na、Li、又はK、好ましくは NH_4 を表す）；

－ $\text{T}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{n_0}(\text{CFXO})_{m_0}\text{CF}_2\text{COOM}''$ （式中、Tは、Cl、又は式 $\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{O}$ のパーフルオロアルコキシド基を表し、 k は1～3の整数であり、任意選択的に1個のF原子がCl原子で置換されていてもよく； n_0 は1～6の範囲の整数であり； m_0 は0～6の範囲の整数であり； M'' は、H、 NH_4 、Na、Li、又はKを表し；XはF又は CF_3 を表す）；

－ $\text{F}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_{n_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{RO}_3\text{M}'''$ （式中、Rは、P又はS、好ましくはSであり、 M''' は、H、 NH_4 、Na、Li、又はK、好ましくはHを表し； n_2 は2～5の範囲の整数であり、好ましくは $n_2=3$ である）；

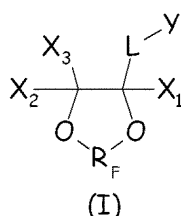
－ $\text{A}-\text{R}_f-\text{B}$ 二官能性フッ素化界面活性剤（式中、A及びBは互いに等しいか又は異なり、 $-(\text{O})_p\text{CFX}-\text{COOM}^*$ であり； M^* は、H、 NH_4 、Na、Li、又はKを表し、好ましくは M^* は NH_4 を表し； $X=\text{F}$ 又は CF_3 であり； p は0又は1に等しい整数であり； R_f は、 $\text{A}-\text{R}_f-\text{B}$ の数平均分子量が範囲300～1,000になるような直鎖若しくは分岐のパーフルオロアルキル鎖又は（パー）フルオロポリエーテル鎖である）；

－ $\text{R}'_f-\text{O}-(\text{CF}_2)_r-\text{O}-\text{L}-\text{COOM}'$ （式中、 R'_f は、任意選択的にカテナリー酸素原子を含む直鎖若しくは分岐のパーフルオロアルキル鎖であり、 M' は、H、 NH_4 、Na、Li、又はKであり、好ましくは M' は NH_4 を表し； r は1～3であり；Lは二価のフッ素化架橋基、好ましくは $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 又は $\text{CFX}-$ であり、 $X=\text{F}$ 又は CF_3 である）；

－ $\text{R}'_f-(\text{OCF}_2)_u-\text{O}-(\text{CF}_2)_v-\text{COOM}''$ （式中、 R'_f は、任意選択的にカテナリー酸素原子を含む直鎖若しくは分岐のパーフルオロアルキル鎖であり、 M'' は、H、 NH_4 、Na、Li、又はKであり、好ましくは M'' は NH_4 を表し； u 及び v は、1～3の整数である）；

－ $\text{R}'_f-(\text{O})_t-\text{CHQ}-\text{L}-\text{COOM}'''$ （式中、 R'_f は、任意選択的にカテナリー酸素原子を含む直鎖若しくは分岐のパーフルオロアルキル鎖であり、 $Q=\text{F}$ 又は CF_3 であり、 t は0又は1であり、 M''' は、H、 NH_4 、Na、Li、又はKであり、好ましくは M''' は NH_4 であり；Lは二価のフッ素化架橋基、好ましくは $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 又は $\text{CFX}-$ であり、 $X=\text{F}$ 又は CF_3 である）；

－ 下記式（I）の環状フッ素化合物：



（式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 は、互いに等しいか又は異なり、独立して、H、F、及び任意選択的に1つ以上のカテナリー又は非カテナリー酸素原子を含んでもよい $\text{C}_{1\sim6}$ （パー）フルオロアルキル基の中から選択され；Lは結合又は二価の基を表し； R_F は二価のフッ素化 $\text{C}_{1\sim3}$ 架橋基であり；Yは、下記式

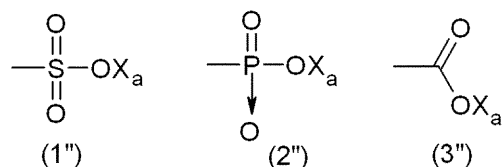
10

20

30

40

50



の基から選択される親水性基であり、 X_a は、H、一価の金属（好ましくはアルカリ金属）又は式 $-\text{N}(\text{R}'_n)_4$ のアンモニウム基であり、 R'_n は、各存在において互いに等しいか又は異なり、水素原子又は $\text{C}_1 \sim 6$ 炭化水素基を表す）である。

【0078】

本発明の方法により、典型的には上で詳述した分散剤（D）を更に含有するフルオロポリマーの水性分散液が得られ、これは本発明の別の目的である。

【0079】

したがって、本発明は、上で詳述した少なくとも1種の分散剤（D）を含有するフルオロポリマー粒子の水性分散液に関する。

【0080】

本発明の方法に関連して分散剤（D）及びフルオロポリマーについて上で詳述した全ての好ましい実施形態は、これらの特徴が同じことを特徴付けることができる範囲内で本発明の水性分散液に等しく適用することができる。

【0081】

フルオロポリマーの粒径（体積平均径）は典型的には40nm～400nmであり、60nm～約350nmの典型的な粒径が好ましい。

【0082】

フルオロポリマーは、固体形態のポリマーが望ましい場合には凝固によって分散液から単離されてもよい。また、フルオロポリマーが使用されることになる用途の要件に応じて、フルオロポリマーは、任意の熱的に不安定な末端基を安定した CF_3 -末端基へと変換するために後にフッ素化されてもよい。

【0083】

コーティング用途向けには、フルオロポリマーの水性分散液が望ましく、それ故にフルオロポリマーは、分散液から分離される又は凝固させられる必要がないであろう。例えば布の含浸において又は例えば調理器具を製造するための金属基材のコーティングにおいてなどのコーティング用途での使用に好適なフルオロポリマー分散液を得るためには、更なる安定化界面活性剤を添加すること及び／又はフルオロポリマー固形分を更に増加させることが一般に望ましいであろう。例えば、非イオン性安定化界面活性剤がフルオロポリマー分散液に添加されてもよい。典型的には、これらは、フルオロポリマー固形分を基準として1～12重量%の量でそれに添加されるであろう。添加されてもよい非イオン性界面活性剤の例としては、 $\text{R}^1-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-[\text{R}^2\text{O}]_m-\text{R}^3$ （NS）（式中、 R^1 は6～18個の炭素原子を有する芳香族又は脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は3個の炭素原子を有するアルキレン基を表し、 R^3 は水素又は $\text{C}_1 \sim 3$ アルキル基を表し、 n は0～40の値を有し、 m は0～40の値を有し、 $n+m$ の合計は少なくとも2である）が挙げられる。上の式（NS）において、 n 及び m でインデックスを付けられる単位はブロックとして現れてもよいし、又はそれらは交互若しくはランダム配置で存在してもよいことが理解されるであろう。上の式（NS）に従う非イオン性界面活性剤の例としては、例えば、エトキシ単位の数約10であるTRITONTM X 100又はエトキシ単位の数約7～8であるTRITONTM X 114などのブランド名TRITONTMで商業的に入手可能なエトキシ化p-イソオクチルフェノールなどのアルキルフェノールオキシエチレートが挙げられる。なお更なる例としては、上の式（NS）中の R^1 が4～20個の炭素原子のアルキル基を表し、 m が0であり、 R^3 が水素であるものが挙げられ

10

20

30

40

50

る。その例としては、約 8 個のエトキシ基でエトキシ化されたイソトリデカノールが挙げられ、これは、Clariant GmbH から GENAPOL (登録商標) X080 として商業的に入手可能である。親水性部分がエトキシ基とプロポキシ基とのブロックコポリマーを含む式 (NS) に従う非イオン性界面活性剤も同様に使用され得る。そのような非イオン性界面活性剤は、商品名 GENAPOL (登録商標) PF 40 及び GENAPOL (登録商標) PF 80 として Clariant GmbH から商業的に入手可能である。

【0084】

分散液中のフルオロポリマー固形分の量は、30～70 重量%の量まで必要に応じて又は望まれる通りに濃縮されてもよい。限外濾過及び熱濃縮などの、任意の公知の濃縮手法を用いることができる。

【0085】

参照により本明細書に組み込まれる任意の特許、特許出願、及び刊行物の開示が用語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合は、本記載が優先するものとする。

【0086】

以下の実施例を参照しつつ本発明を以降でより詳しく説明するが、その目的は例示的であるにすぎず、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【実施例】

【0087】

調製例 1—テトラフルオロエチレン (TFE) 及びパーフルオロ-5-スルホニルフルオリド-3-オキサー-1-ペンテン (SFVE) の重合及び後続の加水分解による分散剤 (D-1) の調製

【0088】

工程 1—重合

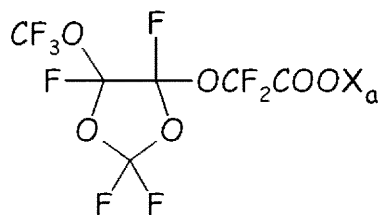
5 L のオートクレーブ中に次の試薬を入れた：

— 1.9 L の脱塩水

— 式：

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ (SFVE) のモノマー 185 g

— 式：



のフッ素化合物 (Xa は NH_4 である) のアンモニウム塩の 46 重量%水溶液 500 g。650 rpm で攪拌されているオートクレーブを 65℃ に加熱した。16 g/L の過硫酸カリウムの水性溶液を 90 mL の量で加えた。4 bar pf の供給テトラフルオロエチレン (TFE)、5.5 bar の CO_2 、及び 0.1 bar のエタンによって圧力を 10 bar (abs.) の値に維持した。反応器に 68 g のテトラフルオロエチレンを添加した後、40 g のモノマー SFVE をオートクレーブに供給した。更に 22 g のテトラフルオロエチレンを反応器に添加した後、反応によって 22 g のテトラフルオロエチレンが消費される毎に 55 g のモノマー SFVE を添加した。攪拌を止め、オートクレーブを冷却し、TFE をガス抜きして圧力を下げることによって 540 分後に反応を停止し、合計 450 g の TFE をオートクレーブへ供給した。約 2.2 eq/g のフッ化スルホニル基を含み、以下の組成を有するコポリマーが得られた：TFE；63.3 mol%；SFVE：36.7 mol% (NMR 測定により決定)。溶媒としてのジメチルアセトアミド中のポリスチレン標準に対して行った GPC 測定から、95000 の重量平均分子量が得られ

た。3000未満の分子量を有するフラクションは、GPCによっては実質的に検出されなかった。

【0089】

工程2－加水分解及び精製

工程1で得られたラテックスを窒素気流で一晩脱気してモノマーの残留物を除去し、攪拌されているガラス容器の中に入れ、穏やかに攪拌されている状態で90℃で加熱した。ポリマーに存在する $-SO_2F$ 基の20%に相当するNaOHのモル量に到達するまで、NaOHの水性溶液（5%濃縮）を滴下した。30分後、追加するNaOHの当量とポリマー中に存在する SO_2F 基の合計量との間のモル比が4:1になるように追加のNaOHを添加した。このようにして得た溶液を穏やかに攪拌しながら90℃で1時間保持した。全プロセス中で凝固物は形成されなかった。

10

【0090】

溶液の1つのサンプルを通気型オープン中で一晩乾燥し、固体残留物を赤外分光法によりキャラクタリゼーションして分散剤前駆体中に元々含まれていた全ての SO_2F 基が $-SO_3Na$ 基に変換されたことを確認した。残留 SO_2F の兆候は検出されなかった。周囲温度で冷却した溶液を、1Mの硝酸で予め処理した樹脂Dowex Monosphere（登録商標）650C UPWが入っているカラムに供給し、脱塩水で洗浄してカチオン（特に過剰な Na^+ カチオン）を除去し、分散剤（D-1）の SO_3Na 基を $-SO_3H$ 基に変換した。次の工程で、そのようにして得た分散剤（D-1）の溶液を、1MのNaOHで予め処理したDowex Monosphere（登録商標）550Aが入っている2番目のカラムに供給し、脱塩水で洗浄して、 $-SO_2F$ 変換により生成したフッ化物及び分散液中に存在するその他のアニオン種（例えばフルオロ界面活性剤のアニオン部位など）を除去した。これらの処理の後、溶液のpHは約2であることが判明した。希釈したNaOHを滴下して中性のpHに到達させ、結果として分散剤（D-1）の $-SO_3H$ 基を $-SO_3Na$ 基に変換した。

20

【0091】

ICP分析からはNaとは異なるカチオンが存在しないことが示され、液体クロマトグラフィー分析からはフッ化物やその他のアニオン種が存在しないことが示された。逆浸透系を使用して分散剤（D-1）水溶液を濃縮することで、15%の固形分を得た。得られたものは完全に安定（凝固物なし）であった。

30

【0092】

重合実施例2：

分散剤（D-1）の存在下でのテトラフルオロエチレン（TFE）の重合

5Lのオートクレーブ中に次の試薬を入れた：

- － 2.0Lの脱塩水；
- － 調製例1から得られた分散剤（D-1）の15重量%水溶液150g（すなわち22.5gの分散剤（D-1）に相当）、結果として水相を基準として約1.12%の濃度に相当。

【0093】

500rpmで攪拌されているオートクレーブを80℃に加熱した。6g/Lの過硫酸カリウムの水性溶液を15mLの量で加えた。テトラフルオロエチレン（TFE）を供給することによって圧力を12.4bar（abs.）の値に維持した。

40

【0094】

600gの量のTFEが供給されるまでTFEを供給することによりオートクレーブの圧力を12.4barの一定の値に維持し、182分後にTFEの供給を停止した。500rpmの一定の攪拌を維持することによってオートクレーブを周囲温度まで冷却し、重合から残留モノマーを除去するために窒素バブリング下で16時間保った後、ラテックスを取り出し、その後プラスチック製のタンクの中に保管した。ラテックスの凝固／析出の兆候は観察されなかった。このようにして製造したPTFE分散液を、平均粒径を決定するためのレーザー光散乱によってキャラクタリゼーションしたところ、72nmであるこ

50

とが判明した。

【0095】

このようにして形成されたPTFEを、極低温で凝固させ、乾燥した。凝固物から分離した水性液体のサンプルに対してNMR分析を行ったところ、分散剤（D-1）は検出されず、そのように凝固したPTFEの中に分散剤（D-1）が捕捉されたままであるという結論が導かれる。PTFEをDSCにより分析したところ、 ΔH_f が 47.98 J/g であり、 T_f が 329.89°C であることが判明した。これらの2つの特性は、ASTM D3418に従って2回目の加熱サイクルで決定される。

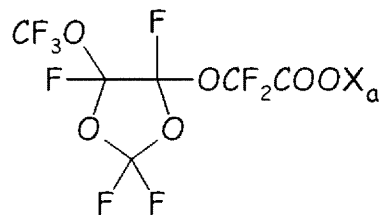
【0096】

比較例3：

先行技術のフッ素化界面活性剤を用いたテトラフルオロエチレン（TFE）の重合

5 Lのオートクレーブ中に次の試薬を入れた：

- － 2.0 Lの脱塩水；
- － 式：



（ X_a は NH_4 である）のフルオロ化合物のアンモニウム塩の46重量%水溶液38 g、水相を基準として約0.9%の濃度に相当。

【0097】

500 rpmで攪拌されているオートクレーブを 80°C に加熱した。6 g/Lの過硫酸カリウムの水性溶液を15 mLの量で加えた。テトラフルオロエチレン（TFE）を供給することによって圧力を12.4 bar（abs.）の値に維持した。

【0098】

600 gの量のTFEが供給されるまでTFEを供給することによりオートクレーブの圧力を12.4 barの一定の値に維持し、300分後にTFEの供給を停止した。500 rpmの一定の攪拌を維持することによってオートクレーブを周囲温度まで冷却し、重合から残留モノマーを除去するために窒素バブリング下で16時間保った後、ラテックスを取り出し、その後プラスチック製のタンクの中に保管した。ラテックスの凝固／析出の兆候は観察されなかった。

【0099】

このようにして製造したPTFE分散液を、平均粒径を決定するためのレーザー光散乱によってキャラクタリゼーションしたところ、134 nmであることが判明した。これは実施例2の分散液のサイズよりも大幅に大きく、微細な分離された乳化重合部位を形成するための分散剤（D）の有効性を明確に示している。

【0100】

PTFEをDSCにより分析したところ、 ΔH_f が 46.07 J/g であり、 T_f が 329.14°C であることが判明した。これらの2つの特性は、ASTM D3418に従って2回目の加熱サイクルで決定され、実施例2及び実施例3Cから得られたPTFE材料が、実質的に同じ分子量であることを含む、本質的に同じ特性を有しているという結論が導かれる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 17192376.6

(32)優先日 平成29年9月21日(2017.9.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

合議体

審判長 近野 光知

審判官 ▲吉▼澤 英一

審判官 岸 智之

(56)参考文献 特開平11-181009号公報(JP, A)

特表2020-512447号公報(JP, A)

特表2012-513532(JP, A)

特開平2-70706(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F2/00-299/08

CA(STN)

REGISTRY(STN)